

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1920-1921

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
ÉTHERS ALLOPHANIQUE
DES
PHÉNOLS

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1921

PAR

Pilar G. TRIVIÑO

Pharmacien

Licencié ès-sciences

JURY

MM. BÉHAL, Président.

DELÉPINE, Professeur.

SOMMELET, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE CHARLES BERNARD

27, RUE DES CLOYS, 27

1921

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1920-1921

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
ÉTHERS ALLOPHANIQUE
DES
PHÉNOLS

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1921

PAR

Pilar G. TRIVIÑO

Pharmacien

Licencié ès-sciences



JURY

MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
SOMMELET, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE CHARLES BERNARD

27, RUE DES CLOYS, 27

1921

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Directeur, O.   I.
RADAIS, Assesseur,   I.
G. DURSENT, Secrétaire,   I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C.   I.	Botanique générale.
VILLIERS,   I.	Chimie analytique.
N.....	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, O.   I.	Chimie minérale
RADAIS,   I.	Cryptogamie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C.   I.	Chimie organique.
PERROT, O.   I.	Matière médicale
COUTIÈRE,   I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut,  I.	Physique.
GRIMBERT,   I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O.   I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE,   I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET,  I.	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, C.   I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O.   I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY,   I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT,   I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ,  I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT,  I.	MM. LUTZ,  I.
SOMMELET,  I.	GORIS,   I.
DAMIENS,  A.	LAUNOY,   A.
TASSILLY,   I.	HÉRISSEY,   I.
GUÉRIN,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,   I.	Chimie générale.
COUSIN,  I.	Chimie analytique
SOUÈGES,  A.	Micrographie.
LEROUX,  I.	Physique.
DEVAL,  I.	Microbiologie.
JAVILLIER,   I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER,   I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX,  I.

A M. A. BÉHAL

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

Respectueuse reconnaissance

A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON TUTEUR
M. GUSTAVE PEREIRE

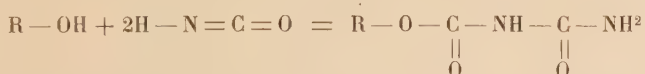
Hommage de respect filial

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS ALLOPHANQUES DES PHÉNOLS

INTRODUCTION

M. le Professeur BÉHAL (1) a montré que les éthers allophaniques étaient des composés précieux pour la caractérisation des corps à fonction alcoolique.

Ils peuvent être aisément obtenus, quand on soumet les alcools libres à l'action d'un courant d'acide cyanique gazeux ; il y a, alors, union intégrale des éléments de deux molécules d'acide cyanique, à une molécule d'alcool :



Les propriétés physiques de ces éthers permettent de les isoler sans difficulté ; grâce à leurs solubilités et à leur grand pouvoir de cristallisation, on peut, d'autre part, les obtenir facilement à l'état de pureté. Ils ont tous un point de fusion suffisamment élevé, et suffisamment net, pour que cette constante constitue un repère précieux en vue de caractérisations éventuelles.

M. BÉHAL a fait de cette réaction une application générale aux alcools des diverses séries : alcools acycliques,

(1) A. BÉHAL : *Bull. Soc. Ch.* (4), t. XXV, p. 345 et 473 (1919).

alcools aromatiques, alcools de la série terpénique, et il a pu montrer qu'elle donne des résultats positifs au départ des alcools des trois classes : primaires, secondaires et tertiaires.

L'obtention des éthers allophaniques dérivés des alcools tertiaires est un résultat très heureux. Lorsque les alcools de cette catégorie sont liquides, on ne dispose, pour les définir, comme caractéristiques suffisamment accessibles, que de leur point d'ébullition et de leur densité. La plupart, en effet, ne donnent ni phényluréthane, quand on les soumet à l'action de l'isocyanate de phényle, ni éthers-sels solides, quand on les traite par des chlorures d'acides convenablement choisis (chlorures des acides benzoïques nitrés, par exemple).

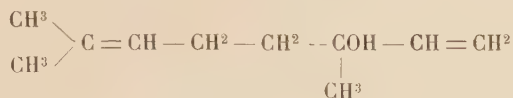
Les données physiques sont, en général, des données insuffisantes, si l'on tient compte de ce que la caractérisation d'alcools tertiaires s'impose plus spécialement quand il s'agit des alcools retirés de mélanges naturels, comme les huiles essentielles. Ils sont alors extraits, à peu près uniquement, par des distillations fractionnées répétées, et il n'est pas toujours possible, par cette voie, de les débarrasser complètement des produits étrangers.

La transformation en éthers allophaniques est, ici, d'un secours précieux, car il est possible de soumettre à l'action de l'acide cyanique un alcool imparfaitement purifié, à la seule condition que les impuretés ne possèdent pas la fonction alcoolique ; la transformation porte seulement sur l'alcool, qui peut être isolé sous la forme d'éther allophanique solide. Ce dernier, après avoir été purifié, permet de retourner facilement à l'alcool dont il dérive, puisqu'il suffit, pour cela, de le saponifier.

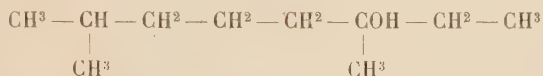
MM. BARBIER et LOCQUIN (1) ont recouru à l'emploi des éthers allophaniques pour la caractérisation d'alcools

(1) Ph. BARBIER et R. LOCQUIN : *C. R.*, t. CLVIII, p. 1554 (1914).

tertiaires. A la suite de recherches sur la constitution du linalol, ils ont été amenés à confirmer la nature tertiaire du linalol et aussi, par conséquent, la formule proposée pour ce composé par TIEMAN et SEMMLER.



Ils avaient obtenu en fixant sur le linalol inactif l'hydrogène en présence de noir de Pt, un dérivé tétrahydrogéné, le i-tétrahydrolinalol ; pour en fixer la structure et le comparer à un produit de constitution certaine, ils firent la synthèse du *diméthyl-2-6-Octanol-6*



en faisant réagir l'iodure d'éthylmagnésium sur la méthylisohexylcétone.

L'identité de ce dernier alcool, avec le tétrahydro-i linalol fut établie par le fait que les éthers allophaniques qui dérivent de l'un et de l'autre ont le même point de fusion de 110°-111°

Le linalol levogyre, lui-même, hydrogéné par la méthode indiquée, conduit à un dérivé tétrahydrogéné, actif sur la lumière polarisée, dont l'éther allophanique fond à 88°. MM. BARRIER et LOCQUIN ont pu, à cause de cette différence entre les points de fusion du produit actif et du produit inactif, affirmer que la différence entre les allophanates était uniquement imputable à l'isométrie optique.

M. BÉHAL a constaté (1) que le linalol, cependant, n'était pas capable de se transformer en éther allophanique sous l'action de l'acide cyanique. Il a émis, en se basant sur cette observation, l'hypothèse que le linalol pouvait, dans de

(1) A. BÉHAL : *Bull. Soc. Ch.* (4), t. XXV, p. 452 (1919).

certaines conditions, se comporter autrement qu'un corps à fonction alcoolique.

La production d'éther allophanique lui a encore permis d'individualiser le nérol, alcool primaire contenu dans diverses essences, que ses propriétés tendent à faire considérer comme l'isomère stéréochimique du géraniol, et de montrer que différents échantillons commerciaux de nérol n'étaient autre chose que du géraniol impur.

M. BÉHAL avait, en outre, examiné la manière d'être des corps du groupe des phénols vis-à-vis de l'acide cyanique. Il avait ainsi constaté que le phénol ordinaire, l'orthocrésol et le paracrésol donnaient des éthers allophaniques cristallisables et de point de fusion très net. L'éther allophanique du phénol ordinaire avait d'ailleurs déjà été préparé par TUTTLE (1) qui l'isolait sous forme de cristaux inodores, insipides, insolubles dans l'eau.

Sur les conseils de M. BÉHAL, j'ai généralisé cette méthode de préparation, dans la série des phénols. Je l'ai appliquée aux termes les plus accessibles, ainsi qu'aux naphthols dans le but de rechercher si les éthers allophaniques de ces derniers corps pouvaient, dans une mesure quelconque, servir à leur isolement ou à leur caractérisation.

L'isolement des composés à fonction phénolique ne présente pas, en général, de grandes difficultés à cause de leur faculté d'entrer en solution dans les solutions des alcalis fixes avec lesquels ils contractent des combinaisons d'où on peut les régénérer par l'action d'un acide faible tel que l'acide carbonique. Mais la séparation de plusieurs phénols en mélange est une opération en général assez pénible, en particulier quand il s'agit d'isomères dont les propriétés sont toujours très voisines.

Lors de leurs travaux analytiques sur la créosote officielle, MM. BÉHAL et CHOAY (2) ont rencontré des difficultés de

(1) TUTTLE : *Inaug. Diss. Goettingen*, p. 25 (1857).

(2) A. BÉHAL et CHOAY : *Bull. Soc. Ch.* (3), t. XI, p. 602 (1894).

cet ordre; pour les résoudre, ils ont utilisé la méthode suivante: après fractionnement soigneux, par distillation, du mélange phénolique primitif, on transforme les diverses portions obtenues en éthers benzoïques, puis les mélanges d'éthers obtenus sont à leur tour soumis à des distillations répétées jusqu'à ce qu'on arrive à des produits définis qu'il suffit de saponifier pour revenir aux phénols libres. Les éthers benzoïques sont, en même temps, des dérivés précieux pour des caractérisations, car ils sont solides et pourvus d'un point de fusion très net. Il semblait devoir en être de même des éthers allophaniques.

Les phénols que j'ai mis en œuvre sont des corps à une seule fonction phénolique tels que le métacrésol, le xylénol, le thymol, le carvacrol, les naphthols α et β ; ou des diphénols tels que la pyrocatéchine, la résorcine, l'hydroquinone.

Je suivrai, pour l'exposition de mes résultats, l'ordre suivant :

Chapitre premier. — Ethers allophaniques des monophénols.

Chapitre 2. — Ethers allophaniques des diphénols.

Avant de commencer l'exposé de mon travail, je tiens à exprimer ici à M. le Professeur BÉNAL mes sentiments de profonde gratitude. Il m'a accueillie avec bienveillance dans son laboratoire et m'a toujours fourni les conseils et les renseignements qui m'ont été si nécessaires. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus respectueux.

Je remercie également M. l'Agrégé SOMMELET et M. AUGER, maître de conférences à la Sorbonne, de tout l'intérêt qu'ils m'ont témoigné pendant la durée de mon travail.

CHAPITRE PREMIER

ÉTHERS ALLOPHANQUES DES MONOPHÉNOLS

Les détails de la préparation des éthers allophaniques des phénols sont les suivants :

On dispose dans une grille à combustion un tube dont on a rempli d'acide cyanurique sec les deux tiers postérieurs, le tiers antérieur restant vide. L'arrière du tube est en relation avec un appareil à anhydride carbonique qui fournira un courant très lent de gaz destiné à entraîner l'acide cyanique à mesure qu'il se dégage. On chauffe l'appareil au rouge sombre, d'avant en arrière, de telle sorte que la chambre antérieure soit chaude lorsque les premières vapeurs d'acide cyanique y arrivent. L'acide cyanique, au moyen d'un tube de dégagement large et court, arrive directement dans le phénol à étudier.

Ce phénol est employé pur s'il est liquide ou s'il peut être maintenu à l'état de fusion, à une température peu élevée. Si le phénol est solide, il doit être mis en solution dans l'éther pur. La pureté de l'éther est une condition essentielle pour la bonne marche de l'opération, car, en

présence de traces d'alcool éthylique, par exemple, l'action de l'acide cyanique porte d'abord sur cet alcool, même s'il est à l'état de traces, et le produit obtenu est rendu impur par la présence de l'allophanate d'éthyle.

La réaction s'effectue presque toujours à froid, mais parfois, il faut, pour la provoquer, maintenir le phénol sur le bain-marie bouillant. S'il y a dégagement de chaleur au cours de la transformation la lenteur de la réaction empêche qu'on le perçoive.

L'acide cyanurique employé pour ces préparations a été préparé au laboratoire par le procédé de M. BÉNAL (1).

Lorsque le phénol est liquide, on peut être maintenu liquide pendant la réaction, on peut suivre la marche de l'absorption de l'acide cyanique en suivant l'augmentation du poids du composé; mais dans le cas où on opère en présence d'éther, ce moyen de contrôle n'est plus possible.

La transformation du phénol n'a, d'ailleurs, jamais pu être obtenue totalement, même lorsque l'opération a été prolongée très longtemps.

Dans tous les cas, après le passage de l'acide cyanique, le produit obtenu est essoré et lavé abondamment à l'éther pour entraîner le phénol non transformé, et l'uréthane à laquelle il a pu donner naissance.

Il reste comme produits insolubles dans l'éther un mélange d'allophanate et d'acide cyanurique; on le traite ensuite par l'alcool absolu bouillant qui laisse l'acide cyanurique insoluble et entraîne en dissolution l'éther allophanique; ce dernier cristallisé par refroidissement.

Pour chacun des éthers allophaniques préparés, nous avons déterminé le point de fusion, les solubilités approchées dans l'alcool absolu bouillant, dans l'alcool absolu et dans l'éther froid. Ces solubilités ont été déterminées en

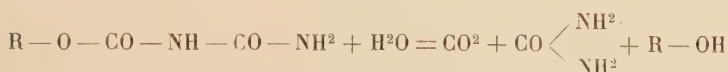
(1) *Bull. Soc. Ch.* (4), t. XIII, p. 1086 (1913).

Bull. Soc. Ch. (4), t. XV, p. 149 (1914).

évaporant à l'étuve des solutions obtenues en maintenant pendant 24 heures, à la température du laboratoire, un excès d'allophanate en présence du solvant étudié.

L'analyse des allophanates est très facile puisqu'ils cèdent tout leur azote à l'état d'ammoniaque par le procédé Kjeldahl. L'indicateur employé est une solution de sulfoalizarine à 1 %.

Enfin, nous avons fait une étude de la décomposition par l'eau de ces éthers allophaniques. Leur hydrolyse conduit à l'anhydride carbonique et à l'urée; le phénol primitif se trouve en même temps régénéré.



On peut évaluer par les méthodes quantitatives les proportions d'urée formée et de phénol libéré en même temps. Le dosage de l'urée est effectué suivant la méthode de M. FOSSE (1). Celle-ci consiste, comme on le sait, dans la précipitation de l'urée par le xanthidrol sous forme de xanthylurée. Ce dosage doit être effectué en milieu fortement acétique, et ne porter que sur une faible quantité d'urée voisine de 0,05. Le xanthidrol est employé en solution très récente à 1 % dans l'alcool méthylique à 99°5. Cette solution doit être ajoutée en 5 portions égales de 10 en 10 minutes.

FOSSE conseille la filtration du précipité une heure après la dernière addition de xanthidrol. Nous avons remarqué, en procédant de la sorte, que la liqueur provenant de l'essorage du précipité de xanthylurée continuait à précipiter dans le courant de la nuit qui suivait la filtration.

En conséquence, nous avons prolongé la durée de l'opération et procédé à la filtration après 24 heures seulement.

(1) FOSSE : *An. I. Past.* t. XXX, p. 425 (1915)
et *J. Ph. Ch.* (7), p. 256 (1917).

La réaction a été appliquée, comme il a déjà été indiquée, à des mono-phénols :

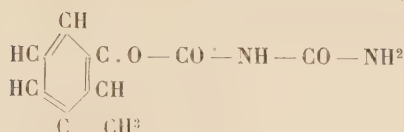
Méta-crésol ;
Xylénol ;
Gaïacol ;
Eugénol ;
Iso-eugénol ;
Thymol ;
Carvacrol ;
Naphtols α et β .

à des di-phénols :

Pyrocatéchine ;
Résorcine ;
Hydroquinone.

J'ai essayé de l'appliquer à des phénols à fonctions multiples : salicylates de méthyle et d'éthyle. Mais ces derniers n'ont pas réagi.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU MÉTA-CRÉSOL



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 5 grammes de méta-crésol pur. Après 5 heures, le poids d'éther allophanique obtenu est de 1 gr. 50.

Il est cristallisé en paillettes brillantes, très légères, fondant à 183° au bloc Maquenne, sans se décomposer.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	5 %
dans l'alcool absolu à 15° . . .	0,30 %
dans l'éther absolu à 15° . . .	0,07 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr205
SO ⁴ H ² (1,0579 n)	10 ^{cc}
KOH (1,0741 n)	7 ^{cc} 825
Soit N % trouvé	14,47
N % calculé	14,43

Hydrolyse. — On fait bouillir 0 gr. 10 d'allophanate avec 10 c. c. d'eau distillée. Il se dégage de l'anhydride carbonique, et il se forme de l'urée et du méta-crésol. L'hydrolyse est complète après dix minutes d'ébullition, ce qui correspond à la disparition totale de l'éther allophanique.

On a dosé le méta-crésol et l'urée produits.

Le dosage du méta-crésol a été fait par mesure de la quantité de brome qu'il est susceptible de prendre pour se transformer en dérivé bromé. Il suffit, pour réaliser ce dosage, de mettre ce phénol en présence d'un excès connu de brome et de déterminer, par déplacement d'iode, la quantité de brome restée libre après la réaction. La diffé-

rence entre la quantité de brome primitive et celle qui subsiste, représente la quantité utilisée par la prise d'essai du phénol.

Pratiquement, le phénol en solution aqueuse est additionné d'un excès d'une solution contenant bromate et bromure alcalin, et l'on met le brome en liberté par addition d'acide chlorhydrique : après contact suffisamment prolongé, la liqueur est additionnée d'iodure de potassium, et l'on dose, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, l'iode restant.

La liqueur est préalablement titrée par rapport à un poids connu de méta-crésol. On trouve ainsi que, pour déterminer le poids de méta-crésol, il suffit de multiplier par le facteur 0,24 le poids de brome fixé.

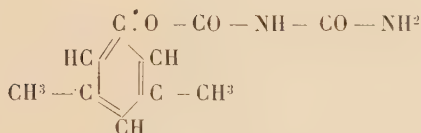
Poids d'éther allophanique hydrolysé . .	0 ^{gr} 0765
Liqueur de bromate et bromure	3 ^{cc} (Titre 0 gr. 7208 de Br. dans 10 c.c.)
Hyposulfite n/10.	5 ^{cc} 10
Br. fixé	0 ^{gr} 1788
Méta-crésol trouvé.	0 ^{gr} 0429
Méta-crésol calculé.	0 ^{gr} 0425

Le dosage de l'urée est effectué par le procédé FOSSE. On laisse refroidir le produit de l'hydrolyse d'un poids connu d'éther allophanique. On ajoute alors 35 c. c. d'acide acétique, puis de 10 en 10 minutes 1 c. c. d'une solution de xanthidrol à 10%, faite récemment dans de l'alcool méthylique à 99%. Après addition de 5 c. c. de cette solution, le liquide est abandonné au repos pendant 24 heures. Après ce laps de temps, on filtre à la trompe, en disposant une rondelle de papier-filtre sur un fond de passoire légèrement concave et rendu adhérent aux parois de l'entonnoir au moyen de paraffine. Pendant la filtration, on a soin de réunir le précipité au centre de la rondelle de papier-filtre. Le précipité est lavé avec de l'alcool éthylique, porté à l'étuve jusqu'à dessiccation. A ce moment, il forme un

gâteau qui se détache très facilement du filtre. On le pèse.

Poids d'éther allophanique (soumis à l'hydrolyse).	0gr0765
Poids de xanthylurée trouvé	0gr01593
Poids d'urée trouvé	0gr02278
Poids d'urée calculé.	0gr0236

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU XYLÉNOL 1, 3, 5



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 3 gr. de xylénol mis en solution dans l'éther absolu.

Après 9 heures, le produit brut obtenu pèse 1 gr. 50 et donne, après purification, 0 gr. 75 d'éther allophanique.

Il est cristallisé en lamelles soyeuses, brillantes, fondant à 222° au bloc Maquenne, sans se décomposer.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	3,5 %
dans l'alcool absolu à 16°. .	0,06 %
dans l'éther absolu à 16° . .	0,01 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance.	0gr245
SO ⁴ H ² (1,0579 N)	10 ^{cc}
KO H (1,0741 N)	7,9
Soit N % trouvé.	13,27
N % calculé	13,45

Hydrolyse :

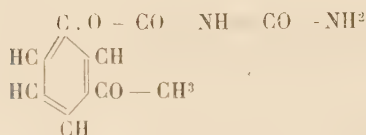
Poids de substance.	0gr059
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 40 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

Poids de xanthylurée trouvé	0,08106
Poids d'urée trouvé	0,0151
Poids d'urée calculé	0,017

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU GAÏACOL



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 5 gr. de gaïacol pur, maintenu en fusion.

Après 5 heures, on obtient 1 gr. 20 de produit brut, qui donne, après purification, 0 gr. 90 d'éther allophanique.

Il est cristallisé en petites aiguilles d'aspect cotonneux fondant à 188° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	5 %
dans l'alcool absolu à 15°. . .	0,225 %
dans l'éther absolu à 15°. . .	0,03 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,081826
SO ⁴ H ² (1,0579 n)	10 ^{cc}
KO H (1,0741 n)	8,475
Soit N % trouvé	13,37
N % calculé	13,33

Hydrolyse :

Poids d'éther allophanique	0,08125
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 20 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

Poids de xanthylurée trouvé	0,082395
Poids d'urée trouvé	0,0342
Poids d'urée calculé	0,0355

d'eugénol. Après neuf heures, on isole un produit brut pesant 22 gr. 50, d'où l'on extrait 10 gr. d'éther allophanique pur.

Il semble résulter de là que les rendements s'améliorent quand on opère sur une plus grande quantité d'eugénol. L'éther allophanique est cristallisé en petits cristaux d'aspect cotonneux fondant à 194° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	5 %
dans l'alcool absolu à 15°. . .	0,145 %
dans l'éther absolu à 15°. . .	0,0475 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0 ^{gr} 2325
SO ⁴ H ² (1,0579 n)	10 ^{cc}
KO H (1,0741 n)	8,15
Soit N % trouvé.	10,984
N % calculé	11,2

Hydrolyse :

Poids de substance	0 ^{gr} 0935
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 35 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

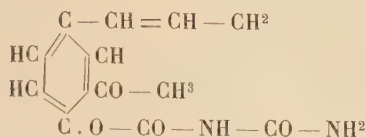
Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

Poids de xanthylurée trouvé.	0 ^{gr} 154
Poids d'urée trouvé.	0,022
Poids d'urée calculé	0,0224

Le dosage de l'eugénol est effectué comme celui du gaïacol, en épuisant le produit de l'hydrolyse par l'éther.

Poids d'éther allophanique soumis à l'hydrolyse	0 ^{gr} 1525
Poids d'eugénol trouvé.	0 ^{gr} 0953
Poids d'eugénol calculé	0 ^{gr} 0976

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'ISO-EUGÉNOL



L'iso-eugénol employé est purifié par distillation sous pression réduite ; il passe à 151° sous 20 millimètres.

On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 5 gr. d'iso-eugénol. Après 5 heures, on isole un produit brut pesant 1 gr. 5 d'où l'on extrait 0 gr. 70 d'éther allophanique pur.

Il est cristallisé en très petits cristaux fondant à 216° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	3,5 %
dans l'alcool absolu à 16°.	0,115 %
dans l'éther absolu à 16° .	0,035 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr17825
SO ² H ² (1,0379 n)	10 ^{cc}
KOH (0,0741 n)	8 ^{cc} 35
Soit N % trouvé	10,954
N % calculé	11,20

Hydrolyse :

Poids de substance	0gr102
Eau distillée	15 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 1 heure 5 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

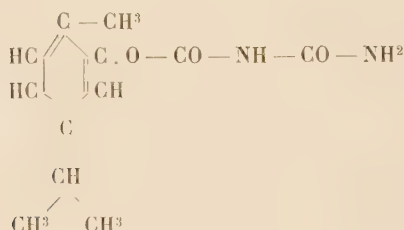
Poids de xanthylurée trouvé	0gr1685
Poids d'urée trouvé	0gr0240
Poids d'urée calculé	0gr0246

Le dosage de l'iso-eugénol est effectué comme celui de

l'eugénol, en épuisant le produit de l'hydrolyse par l'éther en évaporant l'éther.

Poids d'éther allophanique soumis à l'hydrolyse.	0gr1525
Poids d'iso-eugénol trouvé	0gr0953
Poids d'iso-eugénol calculé	0gr0976

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU CARVACROL



Le carvacrol employé est purifié par distillation. Il passe à 231°-232°.

On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 5 gr. de carvacrol. Après 18 heures, on isole un produit brut pesant 1 gr. 20, d'où l'on extrait 1 gr. 20 d'éther allophanique pur. Il est cristallisé en paillettes soyeuses, très légères, fondant à 194° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	4 %
dans l'alcool absolu à 17° . .	0,245
dans l'éther absolu à 17° . .	0,11

Desage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr255
SO ² H ² (1,0579 n)	10 ^{cc}
KOH (1,0741 n)	7cc85
Soit N % trouvé	11,74
N % calculé	11,86

Hydrolyse :

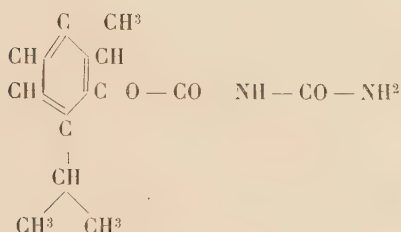
Poids de substance	0gr0565
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 2 heures 10 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

Poids de xanthylurée trouvé.	0gr098
Poids d'urée trouvé	0gr0140
Poids d'urée calculé	0gr0143

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU THYMOL



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 5 gr. de thymol maintenu en fusion à l'aide du bain-marie bouillant. Après 19 heures on isole un produit brut pesant 1 gr. 10, d'où l'on extrait 0 gr. 60 d'éther allophanique pur. Il se présente en cristaux enchevêtrés en mâcles ayant la forme d'oursins, fondant à 202° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant . . .	2,5 %
dans l'alcool absolu à 15° . . .	0,25 %
dans l'éther absolu à 15° . . .	0,095 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr193
SO ⁴ H ² (1,0526 n)	10 ^{cc}
KOH (1,0741 n).	8 ^{cc} 3
Soit N % trouvé.	11,83
N % calculé.	11,86

Hydrolyse. — L'éther allophanique est hydrolysé en urée et thymol. Les alcalis entraînent sa décomposition immédiate; il se montre assez stable vis-à-vis de l'eau qui ne le décompose entièrement qu'après trois heures d'ébullition dans un appareil à reflux. Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment

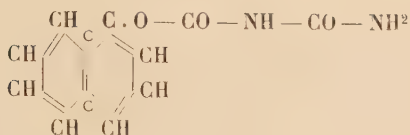
Poids d'éther allophanique soumis à l'hydrolyse.	0 ^{gr} 026
Poids de xanthylurée trouvé	0 ^{gr} 0475
Poids d'urée trouvé	0 ^{gr} 00678
Poids d'urée calculé	0 ^{gr} 00661

Le dosage du thymol est effectué suivant la même méthode que celui du méta-crésol.

Poids d'éther allophanique soumis à l'hydrolyse.	0 ^{gr} 026
Liquueur de bromate et bromure	1 ^{cc} (Titre 0gr.732 de Br. dans 10 c.c.)
Hyposulfite <i>n</i> /10	45 ^{cc}
Brôme fixé	0 ^{gr} 0372
Poids du thymol trouvé.	0 ^{gr} 0116
Poids du thymol calculé.	0 ^{gr} 016

ÉTHERS ALLOPHANIQUE DES NAPHTOLS

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU NAPHTOL α



On fait passer le courant d'acide cyanique dans 7 gr. de naphtol mis en solution dans l'éther absolu. Après 16 heures, on isole un produit brut pesant 1 gr. d'où l'on extrait 0 gr. 50 d'éther allophanique pur. Il se présente en petits cristaux fondant à 222°.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	1 %
dans l'alcool absolu à 16°.	0,04 %
dans l'éther absolu à 16°.	0,02 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr21
SO ⁴ H ² (1,1117 n).	10 ^{cc}
KOH (1,0741 n).	8 ^{cc} 65
Soit N % trouvé	12,176
N % calculé	12,173

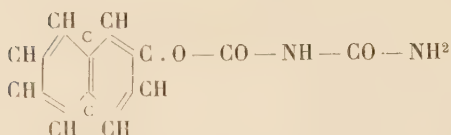
Hydrolyse :

Poids d'éther allophanique	0gr058
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 28 minutes d'ébullition.
Le dosage de l'urée a lieu comme précédemment.

Poids de xanthylurée trouvé.	0gr101
Poids d'urée trouvé	0gr0144
Poids d'urée calculé	0gr0151

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU NAPHTOL β



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 7 gr. 50 de naphthol mis en solution dans l'éther absolu. Après 13 heures, on isole un produit brut pesant 3 gr. 50, d'où l'on extrait 0 gr. 50 d'éther allophanique pur. Il se présente en petits cristaux, fondant à 237° au bloc Maquenne, en se sublimant partiellement.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	1 %
dans l'alcool absolu à 15°. . .	0,055 %
dans l'éther absolu à 15°. . .	0,02 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr1855
SO ³ H ² (1,0526 n).	40 ^{cc}
KOH (1,0741 n).	8 ^{cc} 10
Soit N % trouvé	12,158
N % calculé	12,173

Hydrolyse :

Poids d'éther allophanique	0gr069
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 30 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué comme précédemment.

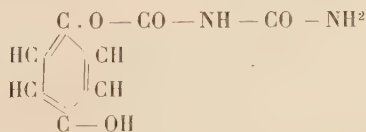
Poids de xanthylurée trouvé.	0gr119
Poids d'urée trouvé	0gr017
Poids d'urée calculé	0gr018

CHAPITRE II

ÉTHERS ALLOPHANIQUE DES DI-PHÉNOLS

On a soumis à l'action de l'acide cyanique les 3 diphénols dérivés du benzène : pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone. L'hydroquinone ne semble pas entrer en réaction; les deux autres donnent des combinaisons définies mais qui ne sont que des mono-éthers allophaniques.

ÉTHER MONO-ALLOPHANIQUE DE LA PYROCATÉCHINE



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans 4 gr. de pyrocatéchine. Après 8 heures, on isole un produit brut pesant 1 gr. 10, d'où l'on extrait 0 gr. 13 d'éther mono-allophanique pur.

Il a été fait plusieurs essais successifs.

Il se présente en très petits cristaux fondant à 194° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant .	5 %
dans l'alcool absolu à 15°. .	0,201 %
dans l'éther absolu à 15°. .	0,127 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0gr1225
SH ² H ² (1,1117 n)	10 ^{cc}
KOH (1,0744 n)	9 ^{cc} 20
Soit N % trouvé	14,12
N % calculé	$\left\{ \begin{array}{l} 14,28 \text{ pour le mono-éther.} \\ 19,85 \text{ pour le di-éther.} \end{array} \right.$

Hydrolyse :

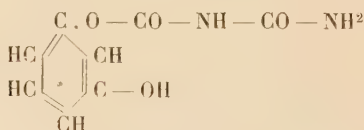
Poids d'éther allophanique	0gr067
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 10 minutes d'ébullition dans un appareil à reflux.

Le dosage de l'urée est effectué par le même procédé que pour les éthers allophaniques des mono-phénols.

Poids de xanthylurée trouvé	0gr1395
Poids d'urée trouvé	0gr0199
Poids d'urée calculé	0gr0205

ÉTHER MONO-ALLOPHANIQUE DE LA RÉSORCINE



On fait passer le courant d'acide cyanique dans 5 gr. de résorcine pure mise en solution dans l'éther absolu.

Après 8 heures on isole un produit brut pesant 2 gr., d'où l'on extrait 1 gramme d'éther allophanique pur. Il est cristallisé en cristaux denses, assez volumineux, fondant à 219° au bloc Maquenne.

<i>Solubilités</i> : dans l'alcool absolu bouillant.	7 %
dans l'alcool absolu à 16° . .	0,205 %
dans l'éther absolu à 16° . .	0,275 %

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Il a été fait plusieurs dosages, leurs résultats indiquent

tous que l'on se trouve en présence de l'éther monoollophanique de la résorcine.

	Dosage 1	Dosage 2	Dosage 3
Substance	0gr255	0gr227	0gr3105
SO ⁴ H ² (1,0579 n) .	10 ^{cc}	10 ^{cc}	10 ^{cc}
KOH (1,0741 n) .	7 ^{cc} 45	7 ^{cc} 75	7 ^{cc}
Soit N % trouvé .	14,143	13,894	13,79
N % calculé .	$\left\{ \begin{array}{l} 14,28 \text{ pour le mono-éther.} \\ 19,85 \text{ pour le di-éther.} \end{array} \right.$		

Hydrolyse :

Poids de substance.	0gr165
Eau distillée	10 ^{cc}

L'hydrolyse est complète après 10 minutes d'ébullition.

Pour le dosage de l'urée on procède comme dans tous les cas précédents, et on constate qu'il est ici impossible par cette même méthode. Le précipité de xanthylurée ne se forme pas.

Or, la réaction a donné de bons résultats, sans difficulté dans le cas de tous les autres éthers allophaniques.

En vue de constater si cette perturbation était due à la présence du phénol mis en liberté, nous avons procédé à quelques essais.

Nous avons essayé d'effectuer la réaction sur le mélange d'urée et de résorcine mis en solution dans l'eau.

Dans cette solution nous avons fait varier les proportions d'urée et de résorcine, et nous avons opéré sans chauffer préalablement, ou après avoir porté le tout à l'ébullition.

Dans tous les cas, après l'addition du xanthidrol, le liquide se colore fortement en violet, mais il ne se forme pas de précipité, sauf cependant lorsque la proportion d'urée est de beaucoup supérieure à celle de résorcine. On constate alors l'apparition d'un louche. Mais le précipité formé reste à l'état de traces par rapport à celui qui serait obtenu avec l'urée mise en œuvre, réagissant seule.

Le dosage de la résorcine a lieu par le même procédé que celui du méta-crésol, c'est-à-dire par la mesure de la quantité de brome qu'elle est susceptible de prendre pour se transformer en dérivé bromé.

La liqueur de bromate et bromure alcalin employée, est préalablement titrée par rapport à un poids connu de résorcine. On trouve ainsi que, pour déterminer le poids de résorcine, il suffit de multiplier par le facteur 0,229 le poids de brome fixé.

Poids d'éther mono-allophanique soumis à l'hydrolyse. 0^{gr}418

Liqueur de bromate et bromure alcalin. 15^{cc} (Titre 0^{gr}7208 de Br dans 10^{cc}).

Hyposulfite <i>n</i> /10.	8 ^{cc} 3
Brome fixe.	1 ^{gr} 0192
Poids de résorcine trouvé	0 ^{gr} 233
Poids de résorcine calculé	0,234

CONCLUSIONS

En résumé :

1^o Comme l'a montré M. BÉHAL pour le phénol, l'o.-crésol et le p.-crésol, l'acide cyanique réagit sur les divers phénols à fonction simple pour les transformer en éthers allophaniques. J'ai pu obtenir les composés suivants :

Ethers allophaniques. . . .	{	du m.-crésol, du xylénol 4, 3, 5, du gaïacol, de l'eugénol, de l'iso-eugénol, de thymol, du carvacrol, du naphtol α du naphtol β .
Ethers mono-allophaniques .	{	de la pyrocatéchine, de la résorcine.

Ces éthers ont des points de fusion relativement élevés, mais très nets. Ils sont très peu solubles dans l'éther, mais peuvent être mis à cristalliser dans l'alcool absolu. Les éthers allophaniques dérivés des naphtols α et β sont beaucoup moins solubles dans l'alcool absolu que les autres.

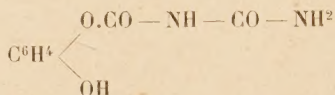
Ils sont tous saponifiés par la seule action de l'eau bouillante qui les décompose en urée, phénol libre, et anhydride carbonique.

Les éthers dérivés du carvacrol et du thymol possèdent, parmi les produits examinés, la stabilité la plus grande.

Les éthers-sels de l'acide salicylique qui auraient dû se comporter vis-à-vis de l'acide cyanique comme des phénols à fonction simple ne semblent pas entrer en réaction.

Parmi les phénols à fonction multiple, on a étudié le

cas de la pyrocatéchine, de la résorcine et de l'hydroquinone. L'acide cyanique ne semble réagir que sur les deux premiers; la réaction ne porte alors que sur une seule fonction phénolique en donnant naissance à des mono-éthers allophaniques.



Ces mono-éthers sont facilement saponifiés par l'eau bouillante.

3° L'urée provenant de la saponification, réalisée par l'eau seule, des éthers allophaniques des phénols, peut être facilement dosée, par la méthode de FOSSE, à l'aide du xanthidrol. En général, la présence du phénol engendré en même temps que l'urée n'apporte aucune perturbation sauf, cependant, dans le cas de la résorcine.

Vu bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
A. BÉHAL.

VU :
Le Doyen de la Faculté,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

